

09/284222
JP98 03578

8

11.08.98

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 25 SEP 1998
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1997年 8月11日

出願番号
Application Number:

平成 9年特許願第216468号

出願人
Applicant(s):

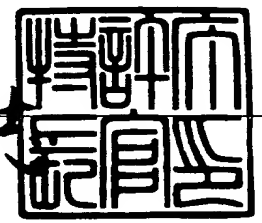
ソニー株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建志



出証番号 出証特平10-3071800

【書類名】 特許願

【整理番号】 9705410901

【提出日】 平成 9年 8月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社
 社ソニー・エナジー・テック内

 【氏名】 辻本 尚

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社
 社ソニー・エナジー・テック内

 【氏名】 山平 隆幸

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社
 社ソニー・エナジー・テック内

 【氏名】 山本 佳克

【特許出願人】

 【識別番号】 000002185

 【氏名又は名称】 ソニー株式会社

 【代表者】 出井 伸之

 【連絡先】 知的財産部 03-5448-2137

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005094

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極の粉体用結着剤として、
ポリフッ化ビニリデンおよびフッ素系ポリマの内の何れか一種と、
スチレンーブタジエン系ラテックスと
の2種類の樹脂の配合体を用いること
を特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記ポリフッ化ビニリデンおよびフッ素系ポリマの内の何れか
一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの重量配合比率は、スチレンーブ
タジエン系ラテックスに対して、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ素系ポリマの
内の何れか一種は1倍以上99倍以下であること

を特徴とする、請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 負極総重量に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上1
5重量%以下であること

を特徴とする、請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高容量で、且つ自己放電率の低い非水電解液二次電池に関するもので
ある。

【0002】

【従来技術】

近年、ビデオカメラ等のポータブル機器の普及に伴い、使い捨ての一次電池に
替わって繰り返し使用可能な二次電池に対する需要が高まってきている。現在使
用されている二次電池の殆どは、アルカリ電解液を用いたニッケルカドミウム電
池である。しかし、この電池の電圧は約1.2Vであるため、電池のエネルギー
密度を更に向上させることは困難であった。また、常温での自己放電率が1ヶ月
で20%以上と高いという欠点があった。

【0003】

そこで、電解液に非水溶媒を使用し、また、負極にリチウム等の軽金属を使用することによって電圧が3V以上と高いため、高エネルギー密度を有し、しかも自己放電率の低い非水電解液二次電池が検討されてきた。しかしながら、このような二次電池では、負極に用いる金属リチウム等が充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長して正極と接触し、この結果、電池内部において短絡が生じ寿命が短いという欠点のため実用化が困難であった。

【0004】

このため、リチウム等を他の金属と合金化し、この合金を負極に使用するようにした非水電解液二次電池が検討された。しかしこの場合も、合金が充放電を繰り返すことで微細粒子となり、やはり寿命が短くなるという欠点があった。

【0005】

また、上述した欠点を改善するために、例えば特開昭62-90863号公報に開示されているように、コークス等の炭素質材料を負極活物質として使用する非水電解液二次電池が提案されている。この二次電池は負極における上述したような欠点がないためサイクル寿命特性に優れている。また、正極活物質として本発明者等が特開昭63-135099号公報で提案したように Li_xMO_2 (Mは1種類または1種類よりも多い遷移金属を表し、また、xは0.05以上1.10以下である)を用いると、電池寿命が向上し、エネルギー密度の高い非水電解液二次電池を形成できることが示されている。

【0006】

しかしながら、上述したような構成の非水電解液二次電池においては、充電状態で外部短絡が生じると、高エネルギー密度であるゆえに急激に温度上昇が生じる虞れがあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の課題は、外部短絡による過度な温度上昇の生じることがない、炭素質材料を負極活物質として用いた非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、請求項1に記載の発明によると、負極の粉体用結着剤として、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの2種類の樹脂の配合体を用いて非水電解液二次電池を形成する。

【0009】

請求項2に記載の発明によると、請求項1に記載の非水電解液二次電池において、前記ポリフッ化ビニリデンおよびフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの重量配合比率は、スチレンーブタジエン系ラテックスに対して、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ素系ポリマの内の何れか一種は1倍以上99倍以下とする。

【0010】

請求項3に記載の発明によると、請求項1に記載の非水電解液二次電池において、負極に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上15重量%以下として上記課題を解決する。

【0011】

本発明の構成による非水電解液二次電池によると、電池容量を確保すると共に、外部短絡時の電池の温度上昇を抑制することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明者は鋭意検討した結果、従来の炭素質材料を用いた非水電解液二次電池において、炭素質材料、バインダー、集電体からなる電極のうち、バインダーを所定の材料を配合して構成することにより、充電状態での外部短絡における温度上昇が抑えられることを見いだした。

【0013】

つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

まず、負極活物質として炭素質材料は特に限定はしないが、石油ピッチ、バインダーピッチ、高分子樹脂、グリーンコークス等の樹脂分を含んだものが適して

いる。また、完全に炭素化した黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（石炭コークス、ピッチコークス、石油コークス等）、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体（有機高分子材料を不活性ガス気流中、或いは真空中で500℃以上の適当な温度で焼成したもの）、炭素繊維等と前記樹脂分を含んだピッチ類や、焼結性の高い樹脂、例えばフラン樹脂、ジビニルベンゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン等を使用し、混合体を作成した後、焼成したものを使用することができる。

【0014】

一方、正極には Li_xMO_2 を含んだ活物質が使用される。尚、Mは一種類以上の遷移金属、好ましくはCo、Ni、Feの中の一つをあらわし、また、 x は $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲にある。かかる活物質としては $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_yCo(1-y)O_2$ （但し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0 < y < 1$ ）で表される複合酸化物が挙げられる。また、 $LiMn_2O_4$ を用いることも可能である。

【0015】

前記複合酸化物は例えばリチウム、コバルト、ニッケル等の炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下、600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。尚、出発原料は炭酸塩に限定することなく、水酸化物、酸化物からも同様に合成が可能である。

【0016】

電解液は有機溶剤に電解質を溶解したものであれば従来から知られているものが何れも使用できる。従って有機溶剤としては例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ピランおよびその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類や、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類や、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトル等が挙げられ、これらを単独もしくは2種類以上を混合して使用する。

【0017】

また、電解質として、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が使用できる。

【0018】

【実施例】

以下に、本発明の実施例と本発明の効果を実証するための比較例について説明する。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0019】

比較例1

まず、正極を以下のように作成した。

正極化合物は、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合し、900℃の空气中で5時間焼成することにより LiCoO_2 を得、さらにこの LiCoO_2 を粉砕することによって平均粒径 $10\mu\text{m}$ の粉体を得る。つぎに、この LiCoO_2 を正極活物質とし、 LiCoO_2 を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、正極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを3重量%を混合して正極合剤を作成し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。さらに、このスラリーを正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成型し、その後、帯状の電極を作製した。

【0020】

つぎに負極を以下のように作成した。

負極活物質は出発原料に石油ピッチを用い、これを酸素を含む官能基を10～20%導入（所謂、酸素架橋）した後、不活性ガス中1000℃で焼成して得られたガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料を用いた。この炭素材料を90重量%と負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを10重量%の割合で混合して負極合剤を作製し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。その後、このペーストを負極集電体である厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成型し、その後、帯状の電極を作

製した。

【0021】

ついで図1に示すように、上述したようにして作製した負極1および正極2を厚さ25 μ mの微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ3を挟んで順次積層し、これをセンターピン14を中心にして多数回巻回して電極素子を作製した。

【0022】

このようにして作製した電極素子を電池缶5内に収納し、電極素子の上下両面には絶縁板4を配設する。絶縁テープを張った正極リード13を正極集電体11から導出して電池蓋7に導通する安全弁装置8に、また、負極リード12を負極集電体10から導出して電池缶5に溶接した。

【0023】

この電池缶5の中に、炭酸プロピレンとジエチルカーボネートとの混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液を注入した。ついで、封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることにより、安全弁装置8、電池蓋7を固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0024】

比較例2

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンに替わってスチレン-ブタジエン系ラテックス（以下、「SBR系ラテックス」と記す）を用いたこと以外は比較例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0025】

実施例1

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを用いたこと以外は比較例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0026】

実施例2

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が

7. 0 : 3. 0 のものを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0027】

実施例 3

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 8. 0 : 2. 0 のものを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0028】

実施例 4

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 9. 0 : 1. 0 のものを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0029】

実施例 5

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 9. 9 : 0. 1 のものを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0030】

比較例 3

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 5. 0 : 5. 0 のものを用い、更に負極のバインダー含有量を 1 % としたこと以外は比較例 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0031】

実施例 6

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 5. 0 : 5. 0 のものを用い、更に負極のバインダー含有量を 2 % としたこと以外は比較例 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0032】

実施例 7

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを、更に負極のバインダー含有量を5%としたこと以外は比較例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0033】

実施例8

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを、更に負極のバインダー含有量を10%としたこと以外は比較例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0034】

実施例9

負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを、更に負極のバインダー含有量を15%としたこと以外は比較例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0035】

実施例10

負極バインダーとしてフッ素ゴム（フッ化ビニリデン系ゴム）とSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを、用いたこと以外は比較例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0036】

特性試験

上述したようにして作製した実施例1～10、および比較例1～3の円筒形非水電解液二次電池について、下記の条件で充放電を行い、初期容量と充電状態での外部短絡による温度上昇を測定し、その結果を表1～表3に示す。

条 件

充 電：4.2V_{max.} 1A定電流

(4.2Vまで定電流、4.2V到達後定電圧充電)

放 電：3.0V_{cutoff} 0.7A定電流

外部抵抗：20mΩ

【0037】

【表1】

	バインダー含有量 重量%	バインダー配合比 全体=10		初期容量 mAh	短絡時の最高温度 ℃
		PVDF比率	SBR 比率		
実施例1	10	5.0	5.0	1349	69
実施例2	10	7.0	3.0	1350	71
実施例3	10	8.0	2.0	1352	70
実施例4	10	9.0	1.0	1351	76
実施例5	10	9.9	0.1	1351	83
比較例1	10	10.0	0.0	1353	95
比較例2	10	0.0	10.0	1206	66

【0038】

【表2】

	バインダー含有量 重量%	バインダー配合比 全体=10		初期容量 mAh	短絡時の最高温度 ℃
		PVDF比率	SBR 比率		
実施例6	2	5.0	5.0	1244	58
実施例7	5	5.0	5.0	1327	68
実施例8	10	5.0	5.0	1349	69
実施例9	15	5.0	5.0	1311	67
比較例3	1	5.0	5.0	673	40

【0039】

【表3】

	バインダー含有量 重量%	バインダー配合比 全体=10		初期容量 mAh	短絡時の最高温度 ℃
		フッ素ゴム比率	SBR 比率		
実施例10	10	5.0	5.0	1296	65

【0040】

表1より、負極に対するバインダーの含有量が10重量%の場合、バインダーを構成するポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比はSBR系ラテックスの重量を1とした場合、ポリフッ化ビニリデンの重量が1～99のものは初期容量が1349～1352mAhと大きく、また、短絡時の最高温度は69～83℃と低くバインダーの構成として好適である。一方、バインダーがポリフッ化ビニリデンのみのものは初期容量が1353mAhと大きい、短絡時の最高温度は95℃と高く不適である。また、バインダーがSBR系ラテックスのみのものは短絡時の最高温度は66℃と低い、初期容量は1206mAhと小さく不適である。

【0041】

また、表2より、ポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のとき、負極に対するバインダーの含有量が2～15重量%の場合、初期容量が1244～1349mAhと大きく、また、短絡時の最高温度は58～69℃と低くバインダーの構成として好適である。一方、バインダーの含有量が1重量%の場合、短絡時の最高温度は40℃と低い、初期容量は673mAhと小さく不適である。

【0042】

また、表3より、バインダーをフッ素ゴムとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0で構成した場合も、初期容量は1296mAhと大きく、短絡時の最高温度は65℃と低くバインダーの構成として好適である。

【0043】

上記の結果より、本発明の構成によると容量を維持しながら短絡時の温度の上昇を抑制できることが明らかである。この理由としては、SBR系ラテックスの高い接着性が温度上昇の抑制に寄与し、また、ポリフッ化ビニリデンと混合することで容量を確保できるためと推測される。

【0044】

フッ素系バインダーとしてはその他にテフロン等を用いてもよい。

また、バインダーピッチとしては1種類の炭素質材料を用いたが、他の炭素質材料を用いてもよいことは当然である。

更に、正極活物質としては $Li \times MO_2$ (Mは一種類以上の遷移金属) が適しているが、他の材料を用いてもよいことは当然である。

【0045】

尚、本実施例で円筒型非水電解液二次電池を作成して、本発明を検証したが、角形の電池、或いは積層型、カード型の電池等、他の形状の電池に用いてもよいことは当然である。

【0046】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池によると、電池容量を確保すると共に、外部短絡時における電池の温度上昇を抑制することができ、より高品質で安全性の高い非水電解液二次電池の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

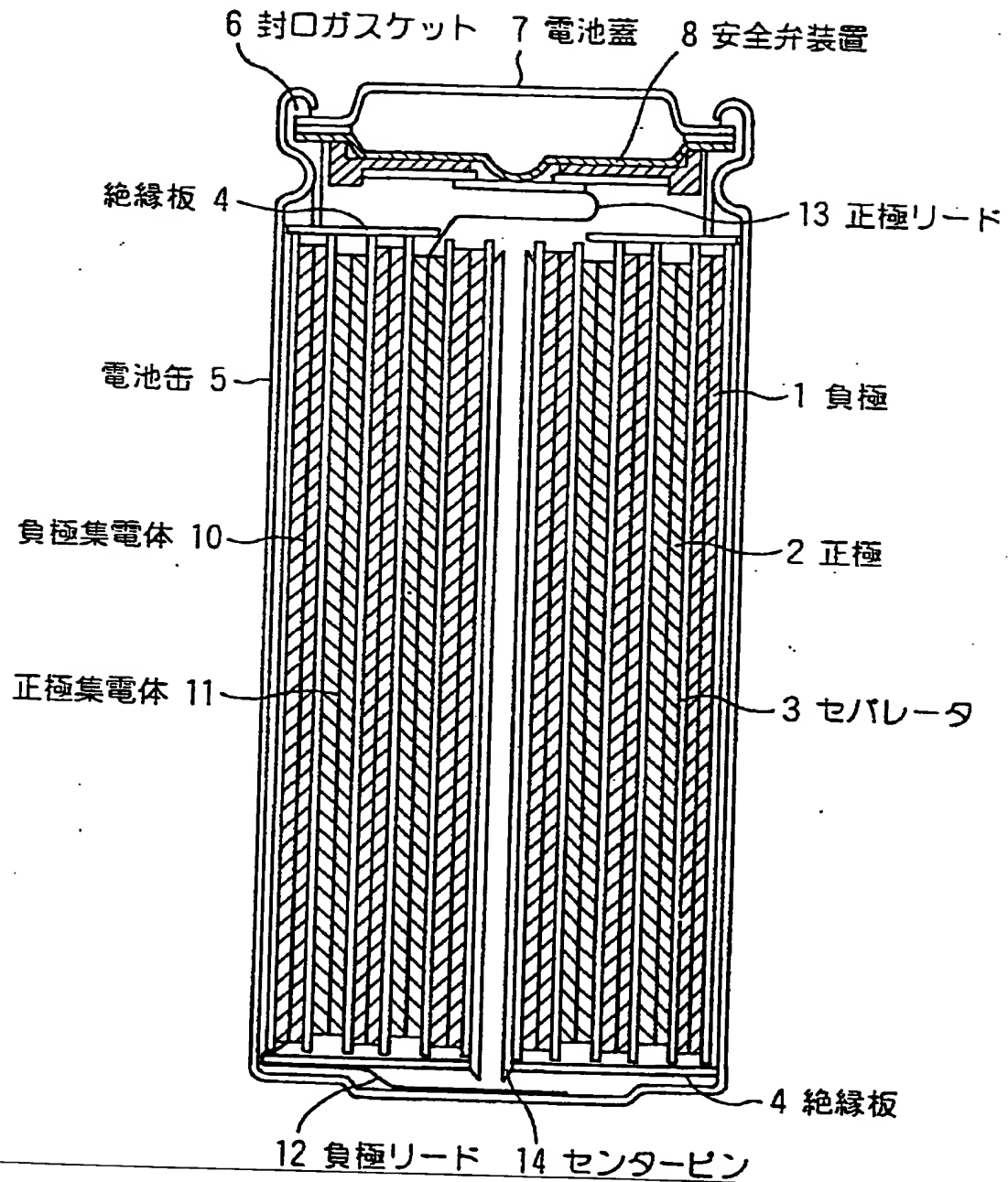
【図1】 本発明による非水電解液二次電池の側面断面図である。

【符号の説明】

1…負極、2…正極、3…セパレータ、4…絶縁板、5…電池缶、6…封口ガスケット、7…電池蓋、8…安全弁装置、10…負極集電体、11…正極集電体、
12…負極リード、13…正極リード、14…センターピン

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量で、且つ、外部短絡時の温度上昇を抑制した非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 負極の粉体用結着剤として、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの2種類の樹脂の配合体を用いて非水電解液二次電池を形成する。また、前記ポリフッ化ビニリデンおよびフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの重量配合比率は、スチレンーブタジエン系ラテックスに対して、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ素系ポリマの内の何れか一種は1倍以上99倍以下とする。また、負極に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上15重量%以下とする。

【選択図】 図1

【書類名】	職権訂正データ
【訂正書類】	特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川6丁目7番35号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社